

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 775 990
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 99 02638

⑤1 Int Cl⁶ : D 21 H 11/18, D 21 H 11/20, 21/24

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.03.99.

③0 Priorité : 11.03.98 US 00038540.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.09.99 Bulletin 99/37.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NALCO CHEMICAL COMPANY —
US.

⑦2 Inventeur(s) : SARKAR JAWED M.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

⑤4 PROCÉDE PERMETTANT DE FAVORISER LE RAFFINAGE D'UNE PÂTE A PAPIER.

⑤7 L'invention est un procédé grâce auquel on peut soit
augmenter le degré global de raffinage d'une pâte em-
ployée dans une machine à papier, soit maintenir à sa va-
leur cible le degré de raffinage de cette pâte tout en
réduisant la quantité d'enzyme nécessaire pour obtenir ce
degré de raffinage.

Le procédé de l'invention comporte les étapes qui con-
sistent à ajouter à la pâte une enzyme cellulolytique, à rai-
son d'environ 0, 1 à environ 5, 5 kg/ t, ainsi qu'un tensioactif
choisi parmi les tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs
cationiques, en une proportion d'environ 1 à environ 1000
ppm. On peut soit ajouter à la pâte l'un ou l'autre de ces ad-
ditifs en premier, soit les y ajouter ensemble.

FR 2 775 990 - A1



**Procédé permettant de favoriser
le raffinage d'une pâte à papier**

La présente invention concerne unprocédé permettant d'améliorer la fabrication de pâte à papier, et en particulier, un procédé permettant de favoriser le raffinage d'une pâte utilisée dans une machine à fabriquer du papier.

5

Dans les procédés de fabrication de papier, on emploie des enzymes cellulolytiques pour améliorer les propriétés de la pâte utilisée dans les machines à papier. Cette amélioration des propriétés de la pâte à papier conduit à une amélioration des propriétés du papier lui-même. L'une des propriétés de la pâte à papier que l'on peut ainsi améliorer grâce à un traitement enzymatique est le degré de raffinage de la pâte, que l'on définit comme étant le degré de résistance d'un mat de fibres à l'écoulement de l'eau.

10

L'article "Mechanisms of Cellulose Degradation by Enzymes from Aerobic and Anaerobic Fungi" de T.M. Wood, Enzyme Syst. Lignocellul. Degrad. (Proc. Workshop Prod., Charact. Appl. Cellul. - 1989), pages 17-35, contient une analyse des idées contradictoires concernant la spécificité vis-à-vis du substrat et le mode d'action des enzymes qui constituent les systèmes à cellulase des champignons qui dégradent la cellulose.

15

20

Dans leur article "Influence of Surfactants on the Enzymatic Hydrolysis of Xylan and Cellulose", TAPPI Journal, vol. 78, n° 10, pages 150-157 (octobre 1995), Kaya, Heitmann et Joyce décrivent l'influence de certains tensioactifs sur les activités de certaines enzymes, notamment la xylanase et la cellulase.

25

Dans leur article "Effect of Surfactants on Cellulose Hydrolysis", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 42, pages 611-617 (1993), Helle, Duff et Cooper décrivent l'effet de certains tensioactifs sur l'hydrolyse enzymatique en phase hétérogène de la cellulose ou du bois éclaté à la vapeur.

Dans leur article "Effects of Nonionic Surfactants on Enzymatic Hydrolysis of Used Newspaper", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 39, pages 117-120 (1992), Park, Takahata, Kajiuchi et Akehata décrivent les effets de cinq types de tensioactifs non-ioniques comportant un groupe glycol polyéthoxylé sur l'hydrolyse enzymatique du papier journal usagé.

Dans le brevet US n° 4 923 565, on revendique un procédé dans lequel on emploie des enzymes pour améliorer certaines propriétés d'une pâte à papier. L'un des inventeurs de ce brevet a publié des études plus poussées de ce procédé dans deux articles : "Using Enzymes to Improve the Process and the Product Quality in the Recycled Paper Industry", "Part 1 : The Basic Laboratory Work", *TAPPI Journal*, juin 1989, pages 187-191, de Pommier, Fuentes et Goma ; "Part 2 : Industrial Applications", *TAPPI Journal*, décembre 1990, pages 197-202, de Pommier, Goma, Fuentes et Rousset.

Dans le brevet US n° 5 110 412, on revendique un procédé de fabrication de papier ou de carton à égouttage amélioré, qui comporte le fait de traiter les fibres avec une enzyme en quantité suffisante pour augmenter la capacité d'égouttage de la pâte.

Dans le brevet US n° 5 308 449, on revendique un procédé de traitement d'une pâte à papier avec une préparation d'enzyme, dans lequel on utilise ladite enzyme en une concentration appropriée pour augmenter la capacité d'égouttage de la suspension.

Dans le brevet US n° 5 169 497, on décrit un procédé qui permet d'améliorer le degré de raffinage d'une pâte à papier. On y discute des effets des cellulases (enzymes cellulolytiques), combinées avec des agents floculants cationiques de compositions variées, sur le degré de raffinage d'une pâte à base de vieux cartons ondulés (pâte VCO). Dans ce brevet, on revendique l'emploi d'une combinaison d'une enzyme et de polymères cationiques pour favoriser le raffinage des fibres recyclées.

Dans le brevet US n° 5 266 164, on revendique un procédé où l'on favorise le raffinage d'une pâte à papier en ajoutant successivement à la pâte, en premier lieu un polymère cationique, puis un polymère anionique.

5 Dans le brevet US n° 5 423 946, on revendique un procédé où l'on favorise le raffinage d'une pâte à papier, à l'aide d'enzymes combinées avec des polyélectrolytes cationiques et anioniques.

10 Dans le brevet US n° 5 501 770, on revendique un procédé où l'on favorise le raffinage d'une pâte à papier ou d'une boue clarifiée de papeterie, à l'aide d'enzymes combinées avec des polyélectrolytes.

15 Il serait souhaitable de disposer d'autres procédés permettant d'améliorer les propriétés des pâtes employées dans les machines à papier. Il serait en particulier souhaitable de disposer d'autres procédés permettant de favoriser le raffinage des pâtes employées dans les machines à papier.

20 La présente invention est un procédé qui permet de favoriser le raffinage des pâtes employées dans les machines à papier. Ce procédé comporte les étapes qui consistent à ajouter à la pâte une enzyme cellulolytique, à raison d'environ 0,1 à environ 5,5 kg/t, ainsi qu'un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs cationiques, en une proportion d'environ 1 à environ 1000 ppm. On peut ajouter à la pâte d'abord l'enzyme cellulolytique, puis le tensioactif, ou bien d'abord le tensioactif, puis l'enzyme cellulolytique ; on peut aussi ajouter simultanément l'enzyme cellulolytique et le tensioactif à la pâte, ou encore mélanger d'abord l'enzyme cellulolytique et le tensioactif, puis ajouter à la pâte le mélange d'enzyme et de tensioactif obtenu.

25 Le procédé de la présente invention peut s'appliquer à toutes les pâtes connues et utilisées dans les machines à papier. Il est avantageux de l'appliquer à des pâtes Kraft de bois de feuillu, et en particulier à des pâtes Kraft de bois de feuillu blanchies (appelées ci-après "pâtes PKF"). On peut trouver ces pâtes sur le marché ou les fabriquer en suivant les indications données dans les textes de référence traitant de la chimie des pâtes à papier et des papiers.

35

On emploie les pâtes à papier dans des machines à papier qui sont bien connues dans le domaine technique.

Les enzymes cellulolytiques utilisables dans le procédé de la présente invention englobent, sans s'y limiter, la cellulase, l'hémicellulase, la mannanase, les β -glucosidases, les amylases et la xylanase. Comme exemples particuliers d'enzymes utilisables dans le procédé de la présente invention, on peut citer, sans s'y limiter, les enzymes mentionnées dans les brevets US n° 4 923 565 et 5 169 497, ainsi que la Pergalase® A-40 (enregistrée par le Chemical Abstracts Service sous le n° 9012-56-8), qu'on peut se procurer chez Genecor International. C'est cette dernière enzyme, la Pergalase® A-40, que l'on préfère employer dans le procédé de la présente invention.

Les tensioactifs non-ioniques utilisables dans le procédé de la présente invention englobent, sans s'y limiter, le monooléate de sorbitanne polyéthoxylé, le monolaurate de sorbitanne polyéthoxylé, les alcools (en C₁₂/C₁₄ et C₁₃/C₁₅) éthoxylés, le nonylphénoxy-polyéthoxy-éthanol, les alkylpolyglucosides, les mélanges de dérivés de D-glucose, de dérivés de D-glucopyranosides et d'eau, et les mélanges d'éthylèneglycol et de propylèneglycol. Comme exemples particuliers de tensioactifs utilisables dans le procédé de la présente invention, on peut citer les suivants, sans s'y limiter (les "n° CAS" sont les numéros d'enregistrement attribués par le Chemical Abstracts Service, et "RHL" désigne le rapport hydro-lipophile) :

- le Tween® 80 (n° CAS 9005-65-6, RHL = 15) ;
- le Tween® 20 (n° CAS 9005-64-5, RHL = 16,7) ;
- le R-2662 (n° CAS 68439-50-9, RHL = 12,2), disponible chez Vista Chemical Company, Houston (Texas) ;
- le Synperonic® A-4 (n° CAS 68131-39-5, RHL = 9,1), disponible chez ICI Surfactants, Wellington (Delaware) ;
- le Triton® N-101 (n° CAS 26027-38-3, RHL = 13,4) ;
- le Glucopon® 425N (RHL = 15), disponible chez Henkel Corporation, Ambler (Pennsylvanie) ;
- les Pluronic® L62LF et L-44 (n° CAS 106392-12-5, RHL = 11 et 15, respectivement), disponibles chez BASF, Parsippany (New Jersey).

Les tensioactifs non-ioniques préférés sont les R-2662, Triton® N-101 et Synperonic® A-4, et l'on préfère surtout le R-2662.

5 Les tensioactifs cationiques utilisables dans le procédé de la présente invention englobent, sans s'y limiter, les amines de suif éthoxylées et le chlorure de glycidyl-triméthylammonium. Comme exemple particulier de tensioactif cationique utilisable dans le procédé de la présente invention, il y a le Trymeen® 6606 (n° CAS 61791-26-2, RHL = 14,3), disponible chez Henkel Corporation, Ambler (Pennsylvanie).

10 Quand on met en œuvre le procédé de la présente invention, on dispose de plusieurs façons possibles d'opérer l'addition de l'enzyme et du tensioactif à la pâte à papier. Selon un premier mode opératoire, on ajoute à la pâte d'abord l'enzyme, puis le tensioactif. Selon une autre façon d'opérer, on ajoute à la pâte d'abord le tensioactif, puis l'enzyme. Mais on peut aussi ajouter simultanément l'enzyme et le tensioactif à la pâte, ou encore en premier lieu mélanger l'enzyme et le tensioactif, puis ajouter à la pâte le mélange d'enzyme et de tensioactif obtenu. Il est quand même préférable d'ajouter à la pâte d'abord l'enzyme, puis le tensioactif, ou bien d'abord le tensioactif, puis l'enzyme. C'est ce dernier mode opératoire, qui consiste à ajouter à la pâte d'abord le tensio-actif, puis l'enzyme, que l'on préfère surtout.

20 On ajoute le tensioactif à la pâte en une proportion d'environ 1 à environ 1000 ppm, rapportée au poids de pâte séchée. Il est préférable que cette proportion, toujours rapportée au poids de pâte séchée, vaille à peu près de 50 à 500 ppm, et surtout 100 ppm environ.

25 On peut ajouter l'enzyme cellulolytique à raison d'environ 0,1 à environ 5,5 kg par tonne de pâte séchée, mais il est préférable d'en ajouter à peu près de 1,65 à 3,3 kg, et surtout environ 2,2 kg, par tonne de pâte séchée.

30 On ajoute l'enzyme cellulolytique à la pâte à papier à une température qui vaut à peu près de 25 à 65 °C, de préférence d'environ 35 à environ 45 °C, et surtout à peu près 40 °C.

Quand on ajoute l'enzyme à la pâte, le pH de celle-ci doit valoir à peu près de 4,5 à 6,5, de préférence d'environ 4,7 à environ 6,2 et surtout, d'environ 4,8 à environ 6,0.

Après avoir ajouté l'enzyme et le tensioactif à la pâte à papier, on brasse celle-ci pour assurer un bon contact entre l'enzyme, le tensioactif et la pâte. D'ordinaire, cette opération de brassage peut durer à peu près de 30 à 120 minutes, mais il est préférable de la poursuivre pendant environ 45 à 90 minutes, et la durée optimale de cette opération de brassage vaut à peu près 60 minutes.

Après avoir brassé la pâte à papier, on en détermine le degré de raffinage, selon des méthodes standard connues dans le domaine technique concerné, par exemple le protocole d'essai donné dans le document TAPPI n° T 227 om-94, intitulé "Freeness of Pulp (Canadian Standard Method)". On a trouvé que la présence d'un tensioactif dans le mélange de pâte et d'enzyme favorise le raffinage de la pâte. En opérant selon le procédé de la présente invention, on peut soit augmenter le degré global de raffinage de la pâte, soit maintenir à sa valeur cible le degré de raffinage de la pâte tout en réduisant la quantité d'enzyme nécessaire pour obtenir ce degré de raffinage. Au sens où on l'utilise dans le présent document, l'expression "favoriser le raffinage" couvre les deux cas suivants :

- un premier cas où l'on peut augmenter le degré global de raffinage d'une pâte à papier en employant un tensioactif en combinaison avec une enzyme ;
- un deuxième cas où l'on peut parvenir au degré de raffinage voulu pour une pâte à papier, en employant un tensioactif en combinaison avec une quantité d'enzyme moindre que celle dont on a besoin pour parvenir, en l'absence de tout tensioactif, au même degré de raffinage voulu pour la pâte à papier.

Sans vouloir être limité par une théorie particulière, on pense que le fait qu'on puisse augmenter, au moyen d'un tensioactif, le degré de raffinage d'une pâte à papier obtenu par addition d'une enzyme cellulolytique peut être mis en relation avec une certaine diminution de l'intensité des forces d'interaction entre l'enzyme et la surface des fibres au sein de la pâte, diminution qui permet à l'enzyme de s'associer aux fibres sur une plus grande surface totale.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention et à enseigner à l'homme du métier la manière de la mettre en pratique et d'en tirer profit, mais ceci sans la limiter en quoi et de quelque façon que ce soit.

5

Exemple 1

Pour cette expérience, on choisit une pâte Kraft de bois de feuillu blanchi (PKF) dont le degré de raffinage vaut 360 ml. Dans des conditions de traitement standard (40 °C, 60 minutes, 2,2 kg/t de Pergalase® A-40, pH 5,8), on traite d'abord la pâte avec un tensioactif, puis avec l'enzyme, c'est-à-dire la Pergalase® A-40.

On détermine le degré de raffinage de la pâte en suivant le protocole d'essai de détermination du degré CSF (Canadian Standard Freeness), décrit dans le document TAPPI n° T 227 om-94, intitulé "Freeness of Pulp (Canadian Standard Method)", ©1994 de TAPPI. Le degré de raffinage d'une pâte à papier est indiqué par le nombre de millilitres d'eau qui passent par l'orifice latéral de l'appareil d'essai et sont recueillis, lorsque l'on fait s'égoutter à travers la toile métallique, à 20 °C, une pâte dont la consistance a été ajustée à 0,30 %. Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau suivant.

20

Tableau I

Degré de raffinage (ml) de la pâte traitée
par de la Pergalase® A-40 et par un tensioactif

25

Tensioactif	Proportion de tensioactif				
	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	0 ppm
R-2662	503	520	520	516	470
Triton® N-101	500	505	516	504	470
Trymeen® 6606	490	502	502	492	470
Synperonic® A-4	496	498	502	495	470
Glucopon® 425N	490	486	488	490	470

30

Exemple 2

On reprend l'expérience de l'exemple 1, sauf que cette fois, on traite la pâte PKF avec un mélange de Pergalase® A-40 et de tensioactif combinés. Les résultats obtenus dans cet exemple sont comparables à ceux que l'on a obtenus dans l'exemple 1.

Exemple 3

On traite une pâte PKF dans les mêmes conditions standard que dans les exemples 1 et 2, mais avec diverses doses d'enzyme Pergalase® A-40, et en l'absence ou en présence de tensioactif R-2662, employé, si c'est le cas, en une proportion de 100 ppm. Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 2

Degré de raffinage d'une pâte à papier traitée avec ou sans enzyme et avec ou sans tensioactif

Concentration de Pergalase® A-40 (kg/t)	Degré de raffinage (ml) en l'absence de R-2662	Degré de raffinage (ml) en présence de 100 ppm de R-2662
0	350	350
1,1	418	455
2,2	460	494

Dans ce qui précède, on décrit la présente invention en se référant à des modes de réalisation illustratifs ou préférés. Il doit être bien entendu que ces modes de réalisation ne sont pas exhaustifs et ne limitent aucunement la portée de l'invention, laquelle recouvre toutes les variantes possibles de l'invention et toutes les modifications qu'on peut apporter à l'invention sans sortir de son cadre, ni de son esprit.

REVENDICATIONS

1. Procédé permettant de favoriser le raffinage des pâtes employées dans les machines à papier, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes qui consistent

- 5 – à ajouter à la pâte une enzyme cellulolytique, à raison d'environ 0,1 à environ 5,5 kg/t,
- et à ajouter à la pâte, en une proportion d'environ 1 à environ 1000 ppm, un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs cationiques.

10 2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'enzyme cellulolytique employée est de la Pergalase[®] A-40 (n° CAS 9012-56-8).

3. Procédé conforme à la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le tensioactif employé est du R-2662 (n° CAS 68439-50-9).

15 4. Procédé conforme à la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le tensioactif employé est du Synperonic[®] A-4 (n° CAS 68131-39-5) ou du Triton[®] N-101 (n° CAS 26027-38-3).

5. Procédé conforme à la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le tensioactif employé est du Trymecn[®] 6606 (n° CAS 61791-26-2).

20 6. Procédé conforme à la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le tensioactif employé est du Pluronic[®] L62LF (n° CAS 106392-12-5, RHL = 11), du Pluronic[®] L-44 (n° CAS 106392-12-5, RHL = 15), du Tween[®] 80 (n° CAS 9005-65-6), du Tween[®] 20 (n° CAS 9005-64-5), du Triton[®] N-101 (n° CAS 26027-38-3) ou du GlucoPON[®] 425N.

25 7. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le tensioactif employé est un tensioactif non-ionique.

30 8. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que ledit tensioactif est du monooléate de sorbitanne polyéthoxylé, du monolaurate de sorbitanne polyéthoxylé, un alcool (en C₁₂/C₁₄ ou C₁₃/C₁₅) éthoxylé, du nonylphénoxy-polyéthoxy-éthanol, un alkyl-polyglucoside, un mélange de dérivés de D-glucose, de dérivés de D-glucopyranoside et d'eau, ou un mélange d'éthylèneglycol et de propylèneglycol.

9. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le tensioactif employé est un tensioactif cationique.

10. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la pâte d'abord l'enzyme cellulolytique, puis le tensioactif.

11. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on ajoute à la pâte d'abord le tensioactif, puis l'enzyme cellulolytique.

12. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on ajoute simultanément l'enzyme cellulolytique et le tensioactif à la pâte.

13. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on mélange en premier lieu l'enzyme cellulolytique et le tensioactif, puis on ajoute à la pâte le mélange d'enzyme et de tensioactif obtenu.

14. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pâte à papier employée est une pâte Kraft de bois de feuillu.

15. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pâte à papier employée est une pâte Kraft de bois de feuillu blanchie.

16. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la pâte environ 2,2 kg/t d'enzyme cellulolytique et environ 100 ppm de tensioactif.

17. Procédé conforme à la revendication 16, caractérisé en ce que l'enzyme cellulolytique employée est de la Pergalase® A-40 et le tensioactif employé est du R-2662.